

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-102103

(P2001-102103A)

(43)公開日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-279607

(22)出願日 平成11年9月30日(1999.9.30)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 廣瀬 英一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 佐藤 克洋

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体電極、その製造方法、及び、光電変換素子

(57)【要約】

【課題】 開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極を提供すること。

【解決手段】 少なくとも、導電性基体上に、半導体を含有する半導体層を有する半導体電極において、前記半導体層が、その表面に、色素及び電荷移動制御分子を順次担持させて形成された色素担持部及び電荷移動制御分子担持部を有することを特徴とする半導体電極である。前記電荷移動制御分子が、下記式(1)から(6)のいずれかで表される構造を有する化合物である態様が好ましい。

式(1)  $R^1M^1Y^1$ 、式(2)  $R^1R^2M^1Y^1_2$ 、式(3)  $R^1R^2R^3M^1Y^1$ 、式(4)  $R^1-SH$ 、式(5)  $R^1(-COOR^4)_n$ 、式(6)  $R^1(-COX^1)_n$

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、導電性基体上に、半導体を含有する半導体層を有する半導体電極において、前記半導体層が、その表面に、色素及び電荷移動制御分子を順次担持させて形成された色素担持部及び電荷移動制御分子担持部を有することを特徴とする半導体電極。

【請求項 2】 電荷移動制御分子が、下記式 (1) から (6) のいずれかで表される構造を有する化合物である請求項 1 に記載の半導体電極。

式 (1)  $R^1M^1Y^1_3$

式 (2)  $R^1R^2M^1Y^1_2$

式 (3)  $R^1R^2R^3M^1Y^1$

式 (4)  $R^1-SH$

式 (5)  $R^1(-COOR^4)_n$

式 (6)  $R^1(-COX^1)_n$

式 (1) から (6) において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、含複素環式基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び、 $R^3$  は、総て同一の基でもよく、少なくともいずれかが異なる基でもよい。 $R^4$  は脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、又は、水素原子を表わす。 $M^1$  は、炭素以外の 4 価の原子を表わす。 $Y^1$  は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲン原子のいずれかの加水分解性官能基を表わす。 $X^1$  は、ハロゲン原子を表わす。 $n$  は、1~15 の整数を示す。

【請求項 3】 電荷移動制御分子が、シラン化合物である請求項 1 又は 2 に記載の半導体電極。

【請求項 4】 半導体が、酸化チタンである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の半導体電極。

【請求項 5】 少なくとも、半導体層の表面に色素を担持させる色素担持工程と、半導体層の表面に電荷移動制御分子を担持させる電荷移動制御分子担持工程と、をこの順に設けてなることを特徴とする半導体電極の製造方法。

【請求項 6】 少なくとも、導電性の対向電極と、半導体電極と、電荷輸送性物質を含有する電荷輸送層と、を有する光電変換素子であって、前記半導体電極が、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の半導体電極であって、前記電荷輸送層が、前記導電性の対向電極及び前記半導体電極に接触することを特徴とする光電変換素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光電池、センサー、光触媒等に用いられる半導体電極及びその製造方法、並びに、半導体電極を用いた光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子は、太陽光エネルギーの変換、光を用い

2

た情報伝達等の技術分野において、光電池、光センサー、電子写真感光体等として広く応用されている。特に光電池は、近年、地球温暖化問題、地球温暖化防止のための化石燃料による  $CO_2$  削減が叫ばれる中、化石燃料に代替するクリーンなエネルギー源として、活発に研究が行われている。例えば、シリコン、GaAs、CuInSe といった無機半導体を用いて、太陽エネルギーを電気エネルギーに変換する光電池の研究が盛んに行われ、単結晶、多結晶、あるいはアモルファス薄膜を用いた光電変換素子が実用化されている。

【0003】 しかし、前記無機半導体を用いた光電池の製造においては、単結晶作製プロセス、プラズマ CVD 法等の薄膜作製プロセス等の高度な技術が要求されるため、製造に多大なエネルギーが必要となるため問題があった。また、Cd、As、Se 等の物質を用いるため、光電変換素子の破損や廃棄の際に、環境に悪影響を与えることもあり問題があった。

【0004】 前記無機半導体の光電変換素子の問題を克服する技術として、近年、グレッツェルらにより、無機金属酸化物を多孔質状にした半導体電極表面に、色素を担持させた光電変換素子が報告され (特開平 1-220380 号公報、J. Am. Chem. Soc., 115, 6382, 1993)、無害で、かつ、低コストで製造可能な光電変換素子として、脚光を浴びている。

【0005】 グレッツェルらは、導電性基体上に、無機金属酸化物の微粒子 (酸化チタン微粒子) を焼結させることにより、細孔を持った表面積の大きい半導体電極を作製し、これにルテニウム金属錯体色素を吸着させることにより、アモルファスシリコン光電池に並ぶ性能を発現し得る技術を見出した。

【0006】 しかし、かかる技術を実用化するには、以下の理由等により、高いエネルギー変換効率、短絡電流、開放電圧や、形状因子の向上等が要求されるため問題があった。例えば、前記光電変換素子は、n 型半導体を用いた場合には、光を吸収した色素から半導体層内に電子が注入されて光電流が発生するものであり、p 型半導体を用いた場合には、半導体層内にホールが注入され光電流が発生するものであるが、その際、一旦、半導体層内に注入された電子又はホールが、電荷輸送層、例えば、電解質内にリークする現象が生じるため、光電変換素子の開放電圧、短絡電流等が低下し、光電変換素子全体の特性が低下してしまうこと等による。

【0007】 これは、電荷輸送層内の酸化された物質が、半導体層内の電子によって還元されることに起因すると考えられ、前記色素によって被覆されていない半導体層表面から、電荷輸送層内に電荷が移動する (半導体層内のトラップを介して、電荷輸送層内に電荷移動が起こる) ためと考えられている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来に

おける諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極、及びその製造方法、並びに該半導体電極を用いた光電変換素子を提供することを目的とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 少なくとも、導電性基体上に、半導体を含有する半導体層を有する半導体電極において、前記半導体層が、その表面に、色素及び電荷移動制御分子を順次担持させて形成された色素担持部及び電荷移動制御分子担持部を有することを特徴とする半導体電極である。

【0010】<2> 電荷移動制御分子が、下記式

(1) から (6) のいずれかで表される構造を有する化合物である前記<1>に記載の半導体電極である。

式(1)  $R^1MYI_3$

式(2)  $R^1R^2MYI_2$

式(3)  $R^1R^2R^3MYI$

式(4)  $R^1-SH$

式(5)  $R^1(-COOR^4)_n$

式(6)  $R^1(-COXI)_n$

式(1) から (6) において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、含複素環式基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  は、総て同一の基でもよく、少なくともいずれかが異なる基でもよい。 $R^4$  は脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、又は、水素原子を表わす。 $M$  は、炭素以外の 4 価の原子を表わす。 $Y$  は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲン原子のいずれかの加水分解性官能基を表わす。 $X$  は、ハロゲン原子を表わす。 $n$  は、1~15 の整数を示す。

【0011】<3> 電荷移動制御分子が、シラン化合物である請求項 1 又は 2 に記載の半導体電極である。

<4> 半導体が、酸化チタンである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の半導体電極である。

<5> 少なくとも、半導体層の表面に色素を担持させる色素担持工程と、半導体層の表面に電荷移動制御分子を担持させる電荷移動制御分子担持工程と、をこの順に設けてなることを特徴とする半導体電極の製造方法である。

【0012】<6> 少なくとも、導電性の対向電極と、半導体電極と、電荷輸送性物質を含有する電荷輸送層と、を有する光電変換素子であって、前記半導体電極が、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の半導体電極であって、前記電荷輸送層が、前記導電性の対向電極及び前記半導体電極に接触することを特徴とする光電変換素子である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態を挙げ

て詳細に説明する。

<半導体電極>本発明の半導体電極は、導電性基体上に、半導体層を有し、必要に応じてその他の層等を有する。

【0014】〔導電性基体〕前記導電性基体としては、特に制限はないが、後述の半導体層とオーミックに接合し、可視光から赤外光までの領域の波長を広く透過し得る導電性電極が好ましい。前記導電性電極としては、例えば、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ (NSA)、酸化インジウム、酸化亜鉛、白金、金、銀、ロジウム、銅、クロム、炭素等が挙げられる。これらの中でも、表面抵抗値が低い、耐熱性が良い、化学的な安定性がある、光透過率が高い、等の点でフッ素をドーピングした酸化スズ、酸化スズインジウム (ITO) が好ましい。

【0015】前記導電性基体の表面抵抗としては、前述のようにより低い方が好ましく、具体的な表面抵抗値としては、 $100\Omega/\text{cm}^2$  以下が好ましく  $10\Omega/\text{cm}^2$  以下がより好ましい。前記表面抵抗の値が  $100\Omega/\text{cm}^2$  を超える場合には、取り出した電流が抵抗によりジュール熱となる直列抵抗損失が大きくなり効率を低下させることがある。また、可視光から赤外光まで広く透過するということは、この領域の光の透過率が 10% 以上であることを示しており、更に透過率が 75% 以上であることが好ましい。前記導電性基体の厚みとしては、特に制限はないが、通常、 $0.02\sim 10\mu\text{m}$  が好適である。

【0016】〔半導体層〕前記半導体層は、半導体を含有し、その表面に、色素及び電荷移動制御分子を順次担持させて形成された色素担持部及び電荷移動制御分子担持部を有する。

【0017】前記半導体層は、前記半導体電極の表面積を大きくすることが可能な点で、多孔質状の半導体層が好ましい。前記半導体層が多孔質状の場合、その比表面積としては、特に制限はないが、 $5\text{m}^2/\text{g}$  以上が好ましく  $10\text{m}^2/\text{g}$  以上がより好ましい。

【0018】-半導体-

前記半導体としては、特に制限はないが、酸化物半導体、化合物半導体、有機半導体、元素半導体等が挙げられる。前記半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化スズ、酸化ニオブ等の酸化物半導体、硫化銅インジウム、リン化ガリウム等の無機化合物半導体、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド等の有機半導体、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、安全性、安定性、及び、低コストの点で、酸化チタンが特に好ましい。これらは、1 種単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

5

## 【0019】-色素-

前記色素としては、可視光領域及び/又は赤外光領域の光を吸収する色素であれば特に制限はなく、種々の金属錯体、有機色素等が好適に挙げられる。

【0020】前記色素としては、例えば、シス-ジプロモビス(2, 2-ビピリジル-4, 4'-ジ-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)、シス-ジクロロビス(2, 2-ビピリジル-4, 4'-ジ-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)、シス-ジヨードビス

(2, 2-ビピリジル-2, 2'-ジ-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)、シス-ジイソシアネート(2, 2-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)等のルテニウム錯体、シス-ジクロロビス(2, 2-ビピリジル-4, 4'-ジ-4, 4'-ジカルボキシレート)オスニウム(II)、シス-ジヨードビス(2, 2-ビピリジル-4, 4'-ジ-4, 4'-ジカルボキシレート)オスニウム(II)等のオスニウム錯体、(テトラアミノフタロシアナト)コバルト(II)、(テトラアミノフタロシアナト)銅(II)、(テトラカルボキシフタロシアナト)コバルト(II)、(テトラカルボキシフタロシアナト)銅(II)、(テトラカルボキシフタロシアナト)鉄(II)、(テトラカルボキシフタロシアナト)ニッケル(II)、テトラカルボキシフタロシアナトオキソバナウム(IV)等のフタロシアニン系色素等が挙げられる。

【0021】更に、前記色素としては、例えば、5, 10, 15, 20-テトラキス(4アミノフェニル)-21H, 23H-ポルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラキス(4-カルボキシフェニル)-21H, 23H-ポルフィリン等のポルフィリン系色素、フルオレセイン、4', 5'-ジプロモフルオレセイン、2', 7'-ジプロモフルオレセイン、2', 4', 5', 7'-テトラプロモフルオレセイン、4', 5'-ジクロロフルオレセイン、2', 7'-ジクロロフルオレセイン、2', 4', 5', 7'-テトラクロロフルオレセイン、4', 5'-ジヨードフルオレセイン、2', 7'-ジヨードフルオレセイン、2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン、4-カルボキシフルオレセイン、5-カルボキシフルオレセイン、4', 5'-ジヨードフルオレセイン、4', 5'-ジニトロフルオレセイン、4-アミノフルオレセイン、5-アミノフルオレセイン、4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン、4-(ヨードアセトアミド)フルオレセイン、4-カルボキシ-2', 4', 5', 7'-テトラヨードフルオレセイン、9-(2-メトキシカルボニルフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-エン、2, 4, 5, 5, 7-テトラヨード-9-(2-メトキシカルボニルフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-エン、2, 4, 5, 5, 7-テトラプロモ-

6

9-(2-メトキシカルボニルフェニル)-6-ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-エン等のキサンテン系色素、ローダミンB、ローダミン123等のローダミン系色素、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン系色素、アントラキノン系色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、フェノチアジン系色素、ペリレン系色素、アゾ系色素、オキサジン系色素、スクワリリウム系色素、キナクリドン系色素等が挙げられるが、これらに限定するものではない。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】前記色素は、後述のように前記半導体層の表面に担持させるため、前記半導体に結合、吸着可能な1種以上の結合基(interlocking group)を少なくとも1つ以上有していることが好ましい。前記結合基としては、特に制限はないが、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、ヒドロキシルアルキル基、カルボキシアルキル基、メルカプト基、リン酸基、アミノ基及びシアノ基等が挙げられる。これらの中でも、半導体層表面に固定化する強度や、励起状態の色素と半導体との間の電荷移動の容易性の点で、カルボキシル基、リン酸基等が特に好ましい。

## 【0023】-電荷移動制御分子-

本発明において、前記電荷移動制御分子とは、電荷又はホールの移動をブロックし得る分子である。したがって、前記電荷移動制御分子としては、電荷又はホールの移動をブロックし得る分子であれば特に制限はなく、例えば、けい素化合物、すず化合物、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩含有高分子等が挙げられる。

【0024】前記電荷移動制御分子としては、例えば、下記式(1)から(9)のいずれかで表される構造を有する化合物が挙げられ、特に、半導体層表面に担持する強度の点で、下記式(1)から(6)で表される構造を有する化合物が好ましい。

## 【0025】

式(1)  $R^1M^1Y^1_3$ 式(2)  $R^1R^2M^1Y^1_2$ 式(3)  $R^1R^2R^3M^1Y^1$ 式(4)  $R^1-SH$ 式(5)  $R^1(-COOR^4)_n$ 式(6)  $R^1(-COX^1)_n$ 式(7) :  $R^1(-NH_2)_n$ 式(8) :  $R^1(-OH)_n$ 式(9) :  $R^1(-NCO)_n$ 

【0026】式(1)から(9)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又は、含複素環式基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び、 $R^3$ は、総て、同一の基でもよく、少なくとも1つは異なる基でもよい。 $R^4$ は脂肪族炭化水素

基、ハロゲン原子、又は水素原子を表わす。M<sup>1</sup>は、炭素以外の4価の原子を表わす。Y<sup>1</sup>は、水酸基、アルコキシ基、又はハロゲン原子のいずれかの加水分解性官能基を表わす。X<sup>1</sup>は、ハロゲン原子を表わす。nは、1~15の整数を示す。

【0027】前記電荷移動制御分子としては、式(1)の具体例としては、メチルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、エチルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、プロピルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、ブチルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、オクチルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、オクチルトリエトキシシラン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、ヘキサデシルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、アクリルトリメトキシシラン [CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、アクリルトリエトキシシラン [CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、ブテニルトリエトキシシラン [CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、フェニルトリメトキシシラン [PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、フェニルトリエトキシシラン [PhSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、(N,N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン [NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、p-アミノフェニルトリメトキシシラン [p-NH<sub>2</sub>PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]等が挙げられる。

【0028】更に、前記電荷移動制御分子としては、式(1)の具体例としては、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン [CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、3-ピベリジノプロピルトリメトキシシラン [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン [SH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、p-ブロモフェニルトリクロロシラン [p-BrPhSiCl<sub>3</sub>]、p-ブロモフェニルトリメトキシシラン [p-BrPhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、o-ブロモフェニルトリクロロシラン [o-BrPhSiCl<sub>3</sub>]、o-ブロモフェニルトリメトキシシラン [o-BrPhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、m-ブロモフェニルトリクロロシラン [m-BrPhSiCl<sub>3</sub>]、m-ブロモフェニルトリメトキシシラン [m-BrPhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、(p-ブロモメチル)フェニルトリクロロシラン [p-BrCH<sub>2</sub>PhSiCl<sub>3</sub>]、(p-ブロモメチル)フェニルトリメトキシシラン [p-BrCH<sub>2</sub>PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、p-クロロフェニルトリクロロシラン [p-ClPhSiCl<sub>3</sub>]、p-クロロフェニルトリメトキシシラン [p-ClPhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、m-クロロフェニルトリクロロシラン [m-ClPhSiCl<sub>3</sub>]等が挙げられる。

【0029】また、更に、前記電荷移動制御分子としては、式(1)の具体例としては、o-クロロフェニルトリメトキシシラン [o-ClPhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、(p-クロロメチル)フェニルトリクロロシラン [p-ClCH<sub>2</sub>PhSiCl<sub>3</sub>]、(p-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン [p-ClCH<sub>2</sub>PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、(p-クロロメチル)フェニルトリn-プロポキシシラン [p-ClCH<sub>2</sub>PhSi(O-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]、((p-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン [p-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]、((p-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン [p-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン [m-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン [m-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、((o-クロロメチル)フェニルエチル)トリクロロシラン [o-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]、((o-クロロメチル)フェニルエチル)トリメトキシシラン [o-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、2-(クロロメチル)アクリルトリクロロシラン [CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>2</sub>Cl)SiCl<sub>3</sub>]、1-(クロロメチル)アクリルトリクロロシラン [CH(CH<sub>2</sub>Cl)=CH<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>]、3-クロロプロピルトリクロロシラン [Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>]、3-ブロモプロピルトリクロロシラン [3-Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>]、p-ヨードフェニルトリクロロシラン [p-IPhSiCl<sub>3</sub>]、p-ヨードフェニルトリメトキシシラン [p-IPhSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]、(p-ヨードメチル)フェニルトリクロロシラン [p-ICH<sub>2</sub>PhSiCl<sub>3</sub>]、(p-ヨードメチル)フェニルトリメトキシシラン [p-ICH<sub>2</sub>PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、メチルトリエトキシゲルマン [CH<sub>3</sub>Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、エチルトリエトキシゲルマン [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Ge(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】前記電荷移動制御分子としては、式(2)の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、ジメチルジエトキシシラン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]、ジエチルジエトキシシラン [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]、ジメチルジクロロシラン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>]、ドデシルメチルジエトキシシラン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>SiCH<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]、フェニルメチルジメトキシシラン [PhSi(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、(p-クロロメチル)フェニルメチルジクロロシラン [p-ClCH<sub>2</sub>PhSi(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]、((p-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン [p-ClCH<sub>2</sub>Ph(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>]、((m-クロロメチル)フェニルエチル)メチルジクロロシラン [m-

9

$\text{ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、  
 ( (m-クロロメチル) フェニルエチル) メチルジクロ  
 ロシラン [ $\text{m-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ]、  
 ( (o-クロロメチル) フェニルエチル) メ  
 チルジクロロシラン [ $\text{o-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ]、  
 ( (o-クロロメチル) フェニル  
 エチル) メチルジクロロシラン [ $\text{o-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ]、  
 ( (o-クロロメチル) フェニルエチル) メチルジクロロシラン [ $\text{o-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ]、  
 ヘキシル  
 メチルジクロロシラン [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ ]、  
 フェニルエチルジクロロシラン [ $\text{Ph}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ ]、  
 シクロヘキシルメチルジクロロシラン  
 [ $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ ]、  
 フェニルメチルジメ  
 トキシシラン [ $\text{PhCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ]、  
 フェニ  
 ルメチルジエトキシシラン [ $\text{PhCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ]、  
 フェニルメチルジクロロシラン [ $\text{PhCH}_2\text{SiCl}_2$ ]、  
 プテニルメチルジクロロシラン [ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ]、  
 シクロヘキシルメチル  
 ジクロロシラン [ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ]、  
 シクロヘ  
 キシルメチルジメトキシシラン [ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SiCH}_2(\text{OCH}_3)_2$ ]、  
 シクロトチメチレンジクロロシラン [ $\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}_2$ ]、  
 シクロテトラメチレンジクロロシラン  
 [ $\text{C}_4\text{H}_8\text{SiCl}_2$ ] 等が挙げられるが、これらに限定  
 されるものではない。

【0031】前記電荷移動制御分子としては、式(3)  
 の具体例としては、(p-クロロメチル) フェニルジメ  
 チルクロロシラン [ $\text{p-ClCH}_2\text{PhSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ]、  
 ( (p-クロロメチル) フェニルエチル) ジメ  
 チルクロロシラン [ $\text{p-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ]、  
 ( (m-クロロメチル) フェニルエ  
 チル) ジメチルクロロシラン [ $\text{m-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ]、  
 ( (o-クロロメチル) フェニルエチル) ジメチルクロロシラン  
 [ $\text{o-ClCH}_2\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ]、  
 ビニルフェニ  
 ルメトキシシラン [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPhSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ]、  
 ビニルジメチルクロロシラン [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ]、  
 トリビニルクロロシラン [ $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_3\text{SiCl}$ ]、  
 トリフェニルクロロシラン [ $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ ]、  
 トリフェニルエトキシシラン [ $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ]、  
 トリメチルクロロシラン [ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ]、  
 トリメチルメトキシシラン [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ]、  
 トリメチルエトキシシラン [ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ]、  
 トリメチルヨードシラン [ $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ ]、  
 トリメチルブロモシラン [ $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ]、  
 トリエチルクロロシラン [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ ]、  
 トリエチルブロモシラン [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiBr}$ ]、  
 トリエチルエトキシシラン [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ ]、  
 フェニルジメチルクロロシラン [ $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ]、  
 フェニルジメチルエトキシシラン

10

[  $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  ]、  
 フェネチルジメ  
 チルクロロシラン [ $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$ ]、  
 7-オ  
 クテニルジメチルクロロシラン [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ]、  
 メトキシジメチルビニルシラン  
 [ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiOCH}_3$ ]、  
 5-ヘキセニ  
 ルジメチルクロロシラン [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ]、  
 ベンジルジメチルエトキシシラン  
 [ $\text{Ph}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ]、  
 トリエ  
 チルプロモゲルマン [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ ]、  
 トリエ  
 チルクロロゲルマン [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ ]、  
 トリエ  
 チルメトキシゲルマン [ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{GeOC}_2\text{H}_5$ ]、  
 トリブチルエトキシスズ  
 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SnOCH}_2\text{CH}_3$ ]、  
 トリブチルメトキシスズ  
 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SnOCH}_3$ ]、  
 トリメチルクロロスズ  
 [ $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ] 等が挙げられるが、これらに限定されるも  
 のではない。

【0032】前記電荷移動制御分子としては、式(4)  
 の具体例としては、エタントール [ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ]、  
 n-  
 ペンタントール [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ ]、  
 n-ブ  
 ロパントール [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ ]、  
 n-ブタン  
 チオール [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ ]、  
 n-デカントール  
 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ ]、  
 n-オクタデカントール  
 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ ]、  
 フェニルチオール [ $\text{PhSH}$ ]、  
 p-  
 ブロモフェニルチオール [ $\text{p-BrPhSH}$ ]、  
 o-  
 ブロモフェニルチオール [ $\text{o-BrPhSH}$ ]、  
 m-  
 ブロモフェニルチオール [ $\text{m-BrPhSH}$ ]、  
 (p-  
 ブロモメチル) フェニルチオール [ $\text{p-BrCH}_2\text{PhSH}$ ]、  
 p-  
 クロロフェニルチオール [ $\text{p-ClPhSH}$ ]、  
 o-  
 クロロフェニルチオール [ $\text{o-ClPhSH}$ ]、  
 m-  
 クロロフェニルチオール [ $\text{m-ClPhSH}$ ]、  
 (p-  
 クロロメチル) フェニルチオール  
 [ $\text{p-ClCH}_2\text{PhSH}$ ]、  
 m-  
 ヨードフェニルチオ  
 ール [ $\text{m-IPhSH}$ ]、  
 (p-  
 ヨードメチル) フェニ  
 ルチオール [ $\text{p-ICH}_2\text{PhSH}$ ]、  
 1-  
 ナフタレン  
 チオール [ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$ ]、  
 2-  
 ナフタレンチオール  
 [ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$ ]、  
 p-  
 ニトロベンゼンチオール  
 [ $\text{p-NO}_2\text{PhSH}$ ]、  
 2-  
 ベンズイミダゾールチ  
 オール  
 [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SH}$ ]、  
 トルエン-3、4-  
 ジチオール  
 [ $\text{CH}_3\text{Ph}(\text{SH})_2$ ]、  
 p-  
 アミノベンゼンチオール  
 [ $\text{p-NH}_2\text{PhSH}$ ]、  
 2-  
 メルカプトビリジン  
 [ $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_1\text{SH}$ ]、  
 2-  
 メルカプトベンゾチア  
 ザール  
 [ $\text{C}_7\text{H}_4\text{NSH}$ ]、  
 2-  
 メルカプトベンゾイミ  
 ダゾール  
 [ $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SH}$ ]、  
 2-  
 メルカプトチアゾール  
 [ $\text{C}_3\text{H}_4\text{NSH}$ ]、  
 4-  
 ヒドロキシー-2-  
 メルカプター-6-  
 メチル  
 ピリジン  
 [ $(\text{HO})(\text{CH}_3)\text{C}_4\text{HN}_2\text{SH}$ ] 等が挙げ  
 られるが、これらに限定されるものではない。

【0033】前記電荷移動制御分子としては、式(5)  
 の具体例としては、安息香酸 [ $\text{PhCOOH}$ ]、  
 o-  
 ブロモ安息香酸 [ $\text{o-BrPhCOOH}$ ]、  
 m-  
 ブロモ安  
 息香酸 [ $\text{m-BrPhCOOH}$ ]、  
 p-  
 ブロモ安息香酸

## 11

[p-BrPhCOOH]、3-ブロモプロピオン酸 [Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH]、 $\alpha$ -ブロモ-p-トルイル酸 [BrCH<sub>2</sub>PhCOOH]、4-(ブロモメチル)安息香酸 [4-BrCH<sub>2</sub>PhCOOH]、o-クロロ安息香酸 [o-ClPhCOOH]、m-クロロ安息香酸 [m-ClPhCOOH]、p-クロロ安息香酸 [p-ClPhCOOH]、o-ヨード安息香酸 [o-IPhCOOH]、m-ヨード安息香酸 [m-IPhCOOH]、p-ヨード安息香酸 [p-IPhCOOH]、4-ブロモイソフタル酸 [4-BrPh(COOH)<sub>2</sub>]、ビニルトリアセトキシシラン [H<sub>2</sub>CCHSi(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]、2-(トリメチルシリル)酢酸 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>COOH]、2-チオフェンカルボン酸 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SCOOH]等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】前記電荷移動制御分子としては、式(6)の具体例としては、ベンゾイルクロライド [PhCOCl]、o-クロロベンゾイルクロライド [o-ClPhCOC]、m-クロロベンゾイルクロライド [m-ClPhCOC]、p-クロロベンゾイルクロライド [p-ClPhCOC]、p-ブロモベンゾイルクロライド [p-BrPhCOC]、2-ブロモベンゾイルクロライド [2-BrPhCOC]、3-ブロモベンゾイルクロライド [3-BrPhCOC]、o-ヨードベンゾイルクロライド [o-IPhCOC]、m-ヨードベンゾイルクロライド [m-IPhCOC]、p-ヨードベンゾイルクロライド [p-IPhCOC]、チオフェンアセチルクロライド [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SC(=O)Cl]が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】前記電荷移動制御分子としては、式(7)の具体例としては、n-オクチルアミン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>NH<sub>2</sub>]、n-ノニルアミン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>]、n-オクタデシルアミン [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>NH<sub>2</sub>]、アニリン [PhNH<sub>2</sub>]、p-クロロアニリン [p-ClPhNH<sub>2</sub>]、o-クロロアニリン [o-ClPhNH<sub>2</sub>]、m-クロロアニリン [m-ClPhNH<sub>2</sub>]、p-ブロモアニリン [p-BrPhNH<sub>2</sub>]、o-ブロモアニリン [o-BrPhNH<sub>2</sub>]、m-ブロモアニリン [m-BrPhNH<sub>2</sub>]、p-クロロベンジルアミン [p-ClPhCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]、イソブチルアミン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]、イソペンチルアミン [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]、1-アミノピロール [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>]、2-アミノピリジン [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NNH<sub>2</sub>]、1-アミノピペリジン [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NNH<sub>2</sub>]、1-アミノ-9-フローレノン [C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>ONH<sub>2</sub>]、2-アミノキノリン [C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NNH<sub>2</sub>]、N-アミノフタロイミド [C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 12

【0036】前記電荷移動制御分子としては、式(8)の具体例としては、n-オクチルアルコール [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>OH]、n-オクタデシルアルコール [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>OH]、n-ウンデシルアルコール [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH]、n-エイコサノール [CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>19</sub>OH]、フェノール [PhCH<sub>2</sub>OH]、4-ブロモベンジルアルコール [4-BrPhCH<sub>2</sub>OH]、4-ブロモフェネチルアルコール [BrPh(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]、p-クロロベンジルアルコール [p-ClPhCH<sub>2</sub>OH]、4-クロロフェネチルアルコール [ClPh(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]、p-クロロフェノール [p-ClPhOH]、p-ニトロベンジルアルコール [p-NO<sub>2</sub>PhCH<sub>2</sub>OH]、ナトリウムメチルシリコネート [CH<sub>3</sub>Si(OH)<sub>2</sub>ONa]等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】前記電荷移動制御分子としては、式(9)の具体例としては、イソシアン酸2-クロロフェニル [2-ClPhNCO]、イソシアン酸3-クロロフェニル [3-ClPhNCO]、イソシアン酸4-クロロフェニル [4-ClPhNCO]、イソシアン酸2,3-ジクロロフェニル [2,3-Cl<sub>2</sub>PhNCO]、イソシアン酸4-ブロモフェニル [4-BrPhNCO]、イソシアン酸2-ブロモフェニル [2-BrPhNCO]、トリメチルシリルイソシアネート [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiNCO]、テトライソシアネートシラン [Si(NCO)<sub>4</sub>]等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。尚、前記具体例中、「Ph」はフェニル基を表す。

【0038】前記電荷移動制御分子のうち、式(1)から(3)のいずれかで表される化合物は、前記半導体層の表面との反応性に富んでおり、半導体層表面に強固に吸着し、表面から脱離し難い点で優れている。これらの化合物の中でも、前記半導体層表面との結合力が強いシロキサン結合を形成する点、合成手法が確立されている点で、シラン化合物が特に好ましい。

【0039】前記電荷移動制御分子のうち、式(4)から(8)で表される化合物は、合成が容易なこと等から、種類に富み、前記半導体層の表面に吸着させる際に、多種の溶媒を選択可能である等の点で優れている。特に、式(4)から(8)で表わされる化合物のうち、式(4)から(6)で表される化合物は、半導体層との接着力の点でも優れている。また、前記電荷移動制御分子のうち、式(4)で表わされる化合物は、ITO透明電極や化合物半導体層の表面に強固に吸着し得る点で優れている。

【0040】-色素担持部及び電荷移動制御分子担持部-  
前記色素担持部は、前記半導体層の表面に、前記色素を、後述の「色素担持工程」で述べる担持方法により担持させて形成させた部位であり、前記電荷移動制御分子



13

担持部は、前記半導体層の表面に、前記電荷移動制御分子を、後述の「電荷移動制御分子担持工程」で述べる担持方法により担持させて形成させた部位である。

【0041】本発明の半導体電極において、前記半導体層が、その表面に、前記色素担持部及び電荷移動制御分子担持部を有することが必要である理由としては、以下の通りである。

【0042】従来の半導体電極は、半導体層の表面に色素を自然吸着等によって担持させたものであり、前記半導体層においては、該色素は前記半導体層の表面に対する吸着力が十分でなく、十分に半導体層を被覆できなかったり、吸着された色素が離脱し易いものであった。したがって、前記色素によって十分に被覆されていない半導体層の表面から、電荷輸送層内に電荷が移動するため、光電変換素子として使用した際に、一旦半導体層内に注入された電子・ホールが、電荷輸送層内にリークする現象が生じ、開放電圧・短絡電流等が低下して、光電変換素子全体の特性が劣っていたと考えられる。

【0043】一方、本発明の半導体電極は、その表面に、色素及び電荷移動制御分子を順次担持させて形成された色素担持部及び電荷移動制御分子担持部を有するものである。前記半導体層の表面に、色素を担持させて色素担持部を形成した時点では、前記色素の前記半導体層の表面に対する吸着力が十分でない等の場合には、半導体層の表面には、色素で十分に被覆されていない部位が部分的に残存することになる（即ち、半導体層の表面には、色素担持部を形成していない部位が残存することになる。）。しかし、本発明の半導体電極においては、半導体層の表面に、色素を担持させて色素担持部を形成させた後、電荷移動制御分子を担持させて電荷移動制御分子担持部を形成させる。したがって、色素担持部が形成されていない半導体層の表面は電荷移動制御分子によって被覆されることとなるため、半導体層の表面から電荷輸送層内への電荷の移動を防止することが可能となり、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極を得ることが可能となる。

【0044】前記半導体層の厚みとしては、特に制限はないが、通常、0.1～50 $\mu$ mが好ましく、1～20 $\mu$ mがより好ましい。半導体の形態にもよるが、前記半導体層が微粒子等で構成された多孔質の形態である場合、一般的に、半導体層の厚みが減ると半導体層表面積が減少し担持される色素量も減少するため、光を効率的に吸収できなくなり半導体電極の特性が低下することがある。一方、半導体層の厚みが大き過ぎると、生成して半導体内に注入された電荷の拡散距離が増加するため分離した電荷が再結合を起こしたり、トラップに捕まったりして半導体電極の特性を低下させることがある。

【0045】〔その他の層〕前記その他の層としては、導電性基体を設けるための導電性支持体や、保護層等が好適に挙げられる。前記導電性支持体の材料としては、

14

特に制限はないが、熔融石英、合成石英、並ガラス、BK7、鉛ガラス等の透明ガラス基板、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリビニルブチレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、透明ナイロンフィルム、ポリ四弗化エチレンフィルム、四弗化エチレン及び六弗化プロピレン共重合フィルム等の透明高分子フィルム基板等が好適に挙げられる。

【0046】以上に述べた本発明の半導体電極は、後述の本発明の半導体電極の製造方法により、好適に製造することができる。又、本発明の半導体電極は、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れ、各種の光電変換素子等に好適に用いることができる。

【0047】＜半導体電極の製造方法＞本発明の半導体電極の製造方法は、少なくとも、色素担持工程と、電荷移動制御分子担持工程と、を有し、必要に応じてその他の工程を有する。

【0048】〔色素担持工程〕前記色素担持工程においては、半導体層の表面に色素を担持させる。前記色素としては、特に制限はないが、例えば、前述の「色素」の項で既に述べた色素等が好適に挙げられる。

【0049】前記色素を前記半導体層の表面に担持させる方法としては、前記色素の少なくとも1種を含有する溶液を半導体層に接触させる方法が好適に挙げられる。

【0050】前記接触の方法としては、例えば、前記色素の少なくとも1種を所定の溶媒中に含有させて色素含有溶液を作製し、該色素含有溶液に浸漬する方法、前記色素含有溶液をスプレー等で噴霧する方法、前記色素含有溶液をキャスト法により塗布する方法等が好適に挙げられる。また、前記接触させる際に、超音波を加えたり、加熱したりしてもよい。

【0051】前記所定の溶媒としては、有機溶媒、例えば、炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等や、水等が好適に挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】前記色素含有溶液における色素の濃度としては、使用する色素及び溶媒の種類、前記色素含有溶液と半導体層とを接触させる方法等により適宜調整可能であるが、 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol/l}$ がより好ましい。前記濃度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 未満の場合には、半導体層表面の色素担持量が十分とならないことがある一方、 $10 \text{ mol/l}$ を超える場合には、それに見合う効果が現れず、また、色素同士が会合を形成する等により、半導体表面に色素を十分に担持できないことがある。

【0053】また、前記色素と化学反応する反応性基を有する化合物（シラン化合物、チオール化合物等の自己



組織化分子)を半導体層の表面に導入した後、前記色素の反応性基と前記化合物(自己組織化分子)の反応性基とを反応・結合させることにより、色素を前記半導体層の表面に担持させてもよい。また、前記の反応・結合させるに際し、加熱してもよい。

【0054】[電荷移動制御分子担持工程] 前記電荷移動制御分子担持工程においては、半導体層の表面に、電荷移動制御分子を担持させる。

【0055】前記電荷移動制御分子としては、特に制限はないが、「電荷移動制御分子」の項で既に述べた電荷移動制御分子等が好適に挙げられる。

【0056】前記電荷移動制御分子担持工程は、前記色素担持工程の後に設けられる工程である。電荷移動制御分子担持部は、前記電荷移動制御分子が前記半導体層の表面における前記色素担持部が形成されていない部位に担持されることによって形成される。前記電荷移動制御分子は、前記半導体層の表面に対する吸着力が大きいいため、前記色素担持部が形成されていない半導体層表面を覆う電荷移動制御分子担持部を形成することができる。前記電荷移動制御分子は、電子又はホール移動をブロックすることが可能な分子であるため、半導体層の表面から、電荷輸送層内への電荷の移動を阻止することが可能となる。従って、本発明の半導体電極の製造方法によれば、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極を得ることができる。

【0057】前記電荷移動制御分子を、半導体層の表面に担持させる方法としては、前記電荷移動制御分子の少なくとも1種を含有する溶液を、前記色素担持工程を経た後の半導体層(表面に色素担持部が形成された半導体層)に接触させる方法が好適に挙げられる。

【0058】前記接触の方法としては、例えば、前記電荷移動制御分子の少なくとも1種を所定の溶媒中に含有させて電荷移動制御分子含有溶液を作製し、該電荷移動制御分子含有溶液に浸漬する方法、前記電荷移動制御分子含有溶液をスプレー等で噴霧する方法、前記電荷移動制御分子含有溶液をキャスト法により塗布する方法等が好適に挙げられる。これらの接触方法の中でも、操作の効率の点、前記電荷移動制御分子を高密度に導入可能な点、簡便性の点等から、前記電荷移動制御分子含有溶液中に浸漬させる方法が特に好適である。また、前記接触させる際に、超音波を加えたりしてもよい。

【0059】前記電荷移動制御分子含有溶液における電荷移動制御分子の濃度としては、使用する電荷移動制御分子及び溶媒の種類、前記電荷移動制御分子含有溶液と半導体層とを接触させる方法等により適宜調整できるが、 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ mol/l}$ がより好ましい。前記濃度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 未満の場合には、半導体層表面に電荷移動制御分子を十分に担持させることができないことがある一方、 $10 \text{ mol/l}$ を超える場合には、それ

に見合う効果が現れず、また、電荷移動制御分子同士が会合を形成したりして半導体層表面に電荷移動制御分子を十分に担持できないことがある。

【0060】前記所定の溶媒としては、有機溶媒、例えば、炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等、水等が好適に挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】[その他の工程] 前記その他の工程としては、所望により、前記色素担持工程の後に好適に設けられる余剰色素洗浄工程や、前記電荷移動制御分子担持工程の後に設けられる余剰電荷移動制御分子洗浄工程等が好適に挙げられる。

【0062】前記余剰色素洗浄工程において、使用可能な洗浄液としては、例えば、炭化水素系溶媒、アルコール溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒やアミド系溶媒等の有機溶媒、水等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記余剰色素洗浄工程において、洗浄の方法としては、特に制限はないが、例えば、前記有機溶媒での洗浄、超音波洗浄、有機溶剤の蒸気による洗浄等が挙げられる。前記有機溶媒・有機溶剤としては、使用する色素にもよるが、アルコール溶媒が好ましい。

【0063】前記余剰電荷移動制御分子洗浄工程は、以下の理由により、設けられるのが特に好ましい。前記電荷移動制御分子担持工程においては、前記電荷移動制御分子は、前記半導体層の表面における前記色素担持部が形成されていない部位に担持されることにより、電荷移動制御分子担持部が形成される。

【0064】しかし、前述のように、前記電荷移動制御分子は、吸着力が大きいため、前記半導体層の表面において、前記色素担持部が形成されない部位のみならず、前記色素担持部が既に形成されている部位にまで吸着し、電荷移動制御分子担持部を形成してしまうことがある。

【0065】したがって、前記余剰電荷移動制御分子洗浄工程を設けない場合には、半導体層表面に形成された色素担持部の上に、電荷移動制御分子担持部が形成され、形成された色素担持部が、形成された電荷移動制御分子担持部によって隠蔽され、半導体表面に現れなくなることがある。この場合には、色素と電荷輸送性物質(酸化還元対)との電荷のやり取りを妨げ、半導体電極の特性を低下させるため好ましくないことがある。

【0066】前記余剰電荷移動制御分子洗浄工程において、使用可能な洗浄液としては、例えば、炭化水素系溶媒、アルコール溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン系溶媒やアミド系溶媒等の有機溶媒、水等の溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではない

17

い。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。使用する電荷移動制御分子により異なるが、これらの中でも特にアルコール溶媒が好ましい。

【0067】前記余剰電荷移動制御分子洗浄工程において、洗浄の方法としては、特に制限はないが、例えば前記有機溶媒による洗浄、超音波洗浄、有機溶媒の蒸気による洗浄等が挙げられる。

【0068】前記半導体層形成工程においては、所望により、多孔質状の半導体層を形成することを目的として、例えば、ミル等を用いて前記半導体の微粒子を所定溶媒中に分散させた溶液を、前記導電性基体上に塗布し、焼成することにより、多孔質状の半導体層を形成することができる。前記半導体の微粒子の粒径としては、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で1次粒子として、5～2000nmが好ましく、5～2000nmがより好ましい。

【0069】また、酸化物半導体を作製する場合には、例えば、金属ハロゲン化物、金属アルコキシドを加水分解して得られる原液を、前記導電性基体上に塗布した後、乾燥、焼成することにより、多孔質状の半導体層を形成することができる。例えば、多孔質状の酸化チタン半導体層を作製したい場合には、金属アルコキシドとしては、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド等が好適に用いられる。

【0070】前記所定溶媒としては、水や、メタノール、エタノール、アセトン、トルエン等の有機溶媒や、それらの混合溶媒等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。前記分散の際には、所望により、ポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散補助剤として加えてもよい。

【0071】前記塗布の方法としては、公知の塗布方法、例えば、スピンコート法、エアークロート法、ワイヤーバーコート法、カーテンコート法、ローラーコート法やディップ法等が挙げられる。

【0072】前記焼成においては、所望により、前記原液にポリエチレングリコールやポリアミク酸等の有機物を加えることによって、焼成の際に有機物が消失し、より高い表面積を有する半導体層を形成することが可能となる。また、焼成することにより、半導体層の強度向上、導電性基体との密着性の向上、電子的コンタクトの向上が可能となる。又半導体層が微粒子からなる場合には、更に微粒子同士の電子的コンタクトを向上させることが可能となる。前記焼成の温度としては、50～800℃が好ましい。所望により、前記半導体層を、酸、アルカリ等を用いてエッチングすることにより、多孔質状の半導体層を形成することが可能となる。

【0073】また、前記その他の工程としては、所望により、前記色素担持工程、電荷移動制御分子担持工程の後に設けられ、窒素雰囲気下で乾燥させる乾燥工程等が挙げられる。

18

【0074】以上の本発明の半導体電極の製造方法によれば、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極を製造することができる。

【0075】＜光電変換素子＞本発明の光電変換素子は、導電性の対向電極と、半導体電極と、電荷輸送性物質を含有する電荷輸送層と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0076】〔導電性の対向電極〕前記導電性の対向電極としては、特に制限はないが、例えば、 $I^-/I_3^-$ 還元体の酸化反応、又は、酸化体の還元速度を十分な速さで行うことが可能な材料からなる電極が好ましい。前記材料としては、例えば、白金、金、銀、錫、炭素、インジウム、アルミニウム、酸化ルテニウム、ニッケル、アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化スズインジウム等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、これらの材料を導電性材料に担持させて作製した電極等も好適に挙げられる。

【0077】前記導電性の対向電極は、所望により、所定の支持体上に形成されていてもよい。前記支持体の材料としては、前記導電性支持体と同様の材料が好適に挙げられる。例えば、合成石英、並ガラス、BK7、鉛ガラス等の透明ガラス基板、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリビニルブチレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、透明ナイロンフィルム、ポリ四弗化エチレンフィルム、四弗化エチレン及び六弗化プロピレン共重合フィルム等の透明高分子フィルム基板等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、前記導電性の対向電極には、所望により、所定の保護層が設けられていてもよい。

【0078】〔半導体電極〕前記半導体電極は、前記本発明の半導体電極である。前記導電性の対向電極及び前記半導体電極の少なくとも一方は、光が入射可能となるよう透光性である必要がある。

【0079】〔電荷輸送層〕前記電荷輸送層としては、前記導電性の対向電極及び前記半導体電極に接触していれば特に制限はなく、通常の光電変換素子、及び、一次電池、二次電池等の電池に用いられる公知の電解質等の電荷輸送性物質を含有するものが好適に挙げられる。

【0080】前記電荷輸送層の形態としては、液体、固体、又は、ゲル状であってもよい。前記電荷輸送層が液体の場合には、 $I^-/I_3^-$ 、 $Br^-/Br_3^-$ 、キノン／ヒドロキノン対等のレドックス対（酸化還元対）を含み、電極間を十分な速度で輸送可能な電解質等の電荷輸送性物質を溶媒に溶かして用いることが好ましい。

【0081】前記電解質としては、例えば、ヨウ素、臭素、 $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$ 、 $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属ハロゲン化物、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ

化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム等のアンモニウム化合物のハロゲン化塩、メチルピオロゲンクロリド、ヘキシルピオロゲンプロミド等のアルキルピオロゲン、ヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン、フェロセン、フェロシアン酸塩等の鉄錯体等の少なくとも1種を用いることができるが、これに限定するものではない。また、ヨウ素とヨウ化リチウム等の組合せのように、予めレドックス対

(酸化還元対)を生成させる複数の電解質を混合して用いると、光電変換素子の性能、特に電流特性を向上させることが可能となる。これらのうち、ヨウ素とアンモニウム化合物、ヨウ素と金属ヨウ化物の組合せ等が好適に挙げられる。

【0082】これらの電解質を溶解する溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル等のエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の非プロトン性極性溶媒、水等を用いることができるがこれに限定するものではない。

【0083】前記溶媒における前記電解質の電解質濃度としては、 $0.001 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましく、 $0.005 \sim 1 \text{ mol/l}$ がより好ましい。前記濃度が $0.001 \text{ mol/l}$ 未満の場合には、キャリアとしての機能が十分に働かなくなるため、特性が低下することがある一方、 $2 \text{ mol/l}$ を超える場合には、それに見合う前述の効果が現れず、また電解質溶液の粘性が高くなり、電流の低下につながることもある。

【0084】前記電荷輸送層が固体の場合には、イオン導電性又は電子伝導性を示すいずれの物質でもよく、例えば、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、等のハロゲン化物、 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 、 $\text{AgSB r}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHAg}_5\text{I}_6$ 、 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_{17}\text{Cl}_{13}$ 、 $\text{Rb}_3\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}$ 等の無機複塩、 $\text{LiN}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_6\text{NBr}_3$ 等の窒化リチウム及びその誘導体、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等のリチウムの酸素酸塩、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、及びこれらの固溶体等の酸化物、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{TlSn}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CeF}_3$ 等のフッ化物、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、 $\text{AgCrSe}_2$ 等のカルコゲニド、フッ化ビニル系高分子にパーフルオロスルホン酸を含む高分子(例えば、ナフィオン)、有機電荷輸送性物質として、ポリ

チオフェン、ポリアニリン、ポリピロール等の化合物、トリフェニルアミン等の芳香族アミン化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール化合物やポリメチルフェニルシラン等のシラン化合物を用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0085】また、前記電荷輸送層がゲル状の場合には、コレステロール誘導体、アミノ酸誘導体、アルキル尿素誘導体等のポリマー(ゲル化剤)を、前記電解質及び前記溶媒に混合して用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0086】[その他の部材] 前記その他の部材としては、例えば、電荷輸送層と、両電極(半導体電極及び導電性の対向電極)との接触を防止するためのスペーサー等が挙げられる。前記スペーサーは、前記半導体電極と、前記導電性の対向電極との間に設けられるのが好ましい。前記スペーサーとしては、テフロン、ガラス、ポリスチレン等から成る絶縁性シート、微粒子等が挙げられる。前記光電変換素子では、構成される物(例えば電解質)の蒸散を防止するためや、光電変換素子全体の強度を強化するために、素子の側面等をシール剤等で密封してもよい。前記シール剤としては、電荷輸送層の溶媒に不溶な物質が好ましく、例えば、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂等が好適に挙げられる。

【0087】[光電変換素子] 図1に、本発明の光電変換素子において、n型の半導体電極を用いた場合の概略構成図を示す。図1において、光電変換素子10は、大きく分けて、半導体電極1と、電荷輸送層2と、導電性の対向電極3と、を有し、更に、スペーサー4と、外部回路5と、を有する。図1において、半導体電極1は、導電性支持体11と、導電性基体(透明)12と、その表面に、色素担持部及び電荷移動制御分子担持部が形成された半導体層13と、を有し、負電極として機能する。導電性の対向電極3は、導電性基体31と、導電性支持体32と、を有する。半導体電極1と、導電性の対向電極3との間の距離としては、短いほど好適であるが、短すぎると短絡する危険性があるため、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好適である。

【0088】光電変換素子10において、導電性基体(透明)12及び導電性支持体11を通して半導体層13に入射した光は、半導体層13の表面に担持された色素を励起する。励起した色素は、エネルギーの高い電荷を持っており、この電荷が半導体層13内を移動し、さらに拡散によって導電基体(透明)12に到達する。電荷を渡した色素は、酸化体となる。電荷は、負電極として機能する半導体電極1から、外部回路5に移動し、仕事をしながら、正極として機能する導電性の対向電極3に移動し、電荷輸送層2によって、前記色素の酸化体に戻る。

【0089】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的

に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0090】（実施例1）

##### 〔半導体電極の作製〕

##### ー導電性基体の形成ー

ガラス基板（支持体）上に、酸化スズインジウム（ITO）電極（抵抗： $100\Omega/\text{cm}^2$ 、寸法： $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、形状：正方形）（導電性基体）を形成し、以下の手順で洗浄した。まず、アセトン（電子工業用、関東化学社製）で10分間超音波洗浄した後、イソプロピルアルコール（電子工業用、関東化学社製）で10分間超音波洗浄し、更に、エタノール（電子工業用、関東化学社製）で10分間超音波洗浄し、窒素雰囲気中で十分乾燥させた。

##### 【0091】ー半導体層の形成ー

次に、以下の手順により、半導体層を形成した。まず、チタニウムテトライソプロポキシド（Aldrich社製、金属アルコキシド）の6.41gをエタノール（関東化学社製、電子工業用）（溶媒）の20mlに混合し、攪拌させながら、これに、硝酸（比重：1.38、電子工業用、関東化学社製）の0.514gと、 $\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬社製）の0.2mlと、を加え、半導体層形成用混合液を作製した。

【0092】得られた半導体層形成用混合液を、 $80^\circ\text{C}$ の温度下で、2時間窒素雰囲気下で還流させた後、室温まで放冷し、これを攪拌しながら、ポリアクリル酸（Aldrich製）を、半導体層形成混合液の2gに対し、0.1gの割合で加えた。これを、更に $80^\circ\text{C}$ の温度下、48時間窒素雰囲気下で加熱して、ゾル状の混合液を得た。

【0093】得られたゾル状の混合液を、前記酸化スズインジウム（ITO）電極（導電性基体）上に、スピナー（共和理化社製）を用いて、スピコート法により塗布した後、 $450^\circ\text{C}$ の温度下で20分間、大気中で焼成して、 $\text{TiO}_2$ の半導体層（厚み： $1.6\mu\text{m}$ ）を形成した。

##### 【0094】ー半導体層の構造の観察ー

得られた $\text{TiO}_2$ の半導体層について、X線回折測定を行い、その結晶構造を調べた結果、アナターゼ型の酸化チタン構造が形成されていることが確認された。また、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行い、 $\text{TiO}_2$ の半導体層を観察したところ、直径 $10\text{nm}$ の酸化チタン微粒子が凝集し、凝集組織が形成された多孔質状の構造となっていることが観察された。

##### 【0095】ー色素担持工程ー

シス-ジイソシアネート（2,2-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II）（色素）のエタノール溶液（ $3\times 10^{-4}\text{mol/l}$ ）に、前記半導体層が形成された電極を、一夜浸漬した後、エタノール（洗浄液）で5分間超音波洗浄し、窒素雰囲気下で乾

燥させた。

##### 【0096】ー電荷移動制御分子担持工程ー

その後、蒸留精製したアセトニトリルに、オクチルトリエトキシシラン [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ]

（信越化学社製）（式（1）で表わされる電荷移動制御分子）を $5\times 10^{-2}\text{mol/l}$ になるように溶解した溶液に、前記半導体層が形成された電極を、30分間浸漬した後、アセトニトリル（洗浄液）で5分間超音波洗浄し、窒素雰囲気下で乾燥させた。以上によって、半導体電極を作製した。

【0097】〔導電性の対向電極の作製〕前記「導電性基体の形成」と同様にして、導電性基体を形成し、得られた導電性基体上に、スパッタリング装置（日立製作所（株）製）を用いて白金層（厚み： $200\text{nm}$ ）を形成し、 $450^\circ\text{C}$ 温度下で1時間、真空中で加熱することにより、導電性の対向電極を作製した。

【0098】〔電荷輸送性物質の調製〕電解質として、ヨウ化リチウム（和光純薬製、 $0.25\text{M}$ ）及びヨウ素（和光純薬製、 $0.025\text{M}$ ）を用い、溶媒として、蒸留精製したアセトニトリルを用い、電荷輸送性物質を調製した。

【0099】〔光電変換素子の作製〕得られた半導体電極、導電性の対向電極、及び、電荷輸送性物質を用いて、図1に示すような、電荷輸送層及びスペーサーの両側を前記半導体電極及び導電性の対向電極（白金層の厚み： $200\text{nm}$ ）で挟んだサンドイッチ状構造の光電変換素子を作製した。尚、スペーサーとしては、テフロンシート（厚み： $150\text{nm}$ ）を用いた素子の側面をエポキシ樹脂で密封した。素子の有効面積は、 $1.0\text{cm}^2$ であった。

【0100】＜光電変換特性の測定＞光源として、キセノンランプ（米国ORIEL社製）を分光装置（光研工業社製）を用いて $530\text{nm}$ の光に単色化した単色光を用い、定光強度照射装置（オプテル社製）により光強度を $300\mu\text{W}/\text{cm}^2$ に保ちながら、これを半導体電極側から照射し、この時の光電変換素子の開放電圧

（V）、短絡電流密度（ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ）、形状因子、及び、光電変換効率（%）を測定した。結果を表1に示す。尚、形状因子は、理論上の最大出力（開放電圧×短絡電流）に対する実際の最大出力の割合であって、以下の式で定義・算出される。

〔形状因子〕＝最大出力／（開放電圧×短絡電流）

【0101】（実施例2）実施例1において、オクチルトリエトキシシラン [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ]（式（1）で表わされる電荷移動制御分子）の代わりに、3-ビペリジノプロピルトリメトキシシラン [ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ]（信越化学社製、式（1）で表わされる電荷移動制御分子）を用いたほかは、実施例1と同様にして、半導体電極を作製した。また、実施例1と同様にして導電性の対向電極

23

等、及び、光電変換素子を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0102】(実施例3) 実施例1において、オクチルトリエトキシシラン  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  (式(1)で表わされる電荷移動制御分子)の代わりに、メチルトリメトキシシラン  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  (信越化学社製、式(1)で表わされる電荷移動制御分子)を用いたほかは、実施例1と同様にして、半導体電極を作製した。また、実施例1と同様にして導電性の対向電極等、及び、光電変換素子を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0103】(実施例4) 実施例1において、オクチルトリエトキシシラン  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  (式(1)で表わされる電荷移動制御分子)の代わりに、フェニルメチルジメトキシシラン  $[\text{PhSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2]$  (信越化学製、式(2)で表わされる電荷移動制御分子)を用いたほかは、実施例1と同様にして、半導体電極を作製した。また、実施例1と同様にして導電性の対向電極等、及び、光電変換素子を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0104】(実施例5) 実施例1において、オクチルトリエトキシシラン  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  (式(1)で表わされる電荷移動制御分子)の代わりに、ベンジルジメチルトリエトキシシラン  $[\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$  (信越化学社製、式(3)で表わされる電荷移動制御分子)を用いたほかは、実施例1と同様にして、半導体電極を作製した。また、実施例1と同様にして導電性の対向電極等、及び、光電変換素子を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0105】(実施例6)

[半導体電極の作製]

—導電性基体・半導体層の形成—

実施例1における「導電性基体の形成」及び「半導体層の形成」と同様にして、半導体層が形成された電極を作製した。

【0106】—色素担持工程—

n-ヘキサデカンとクロロホルムとを容量比(n-ヘキサデカン:クロロホルム)が4:1となるように混合した溶媒を、マイクロフィルターでろ過した混合溶媒に、3-ブロモプロピルトリクロロシラン  $[\text{3-Br}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3]$  (信越化学社製、式(1)で表わされる電荷移動制御分子)を溶解させ、3-ブロモプロピルトリクロロシランの含有量が、 $10^{-3}\text{mol/l}$ の溶液を調製した。得られた溶液に、前記半導体層が形成された電極を2時間浸漬させた後、n-ヘキサデカン、アセトンの順で超音波洗浄を5分間行った後、窒素雰囲気下で乾燥させた。

【0107】更に、前記半導体層が形成された電極を、

24

シス-ジイソシアネート(2,2-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)のDMF溶液(溶液濃度 $3 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ )中に浸漬し、92℃温度条件下で24時間反応させ、エチルアルコール及びアセトンで洗浄した後、窒素雰囲気下で、30分間自然乾燥させた。

【0108】—電荷移動制御分子担持工程—

その後、メチルトリメトキシシラン  $[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$  (信越化学社製、式(1)で表わされる電荷移動制御分子)をトルエンに、 $5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 濃度となるように溶解した溶液中に、前記半導体層が形成された電極を30分間浸漬した後、トルエンで5分間超音波洗浄を行い、窒素雰囲気下で乾燥させ、半導体電極を作製した。

【0109】[導電性の対向電極、電荷輸送層、及び、光電変換素子の作製] 実施例1と同様にして導電性の対向電極、電荷輸送層、及び、光電変換素子を作製した。

【0110】<光電変換特性の測定> 実施例1と同様にして光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0111】(比較例1) 実施例1において、「電荷移動制御分子担持工程」を設けなかったほかは、実施例1と同様にして、半導体電極を作製した。また、実施例1と同様にして、導電性の対向電極等、及び、光電変換素子を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0112】(比較例2)

[半導体電極の作製]

—導電性基体の形成—

実施例1の「導電性基体の形成」と同様にして、導電性基体を形成した。

【0113】—半導体層の形成—

酸化チタン微粒子(日本アエロジル(株)製、P25)の100gを水500mlに入れて懸濁液とし、これに、硝酸を加えて、懸濁液のpHを1.5に保った。この懸濁液を前記導電性基体上に塗布し、450度の温度条件下で1時間加熱し焼成して、半導体層を形成し、半導体層が形成された電極を作製した。

【0114】—色素担持工程—

実施例1と同様にして、各処理を行った。

【0115】以上より、実施例1における「電荷移動制御分子担持工程」を設けずに、半導体電極を作製した。

【0116】また、実施例1と同様にして、導電性の対向電極等、及び、光電変換素子を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0117】(比較例3) 実施例1において、「色素担持工程」を設けず、「電荷移動制御分子担持工程」における浸漬時間を、一夜に変えたほかは、実施例1と同様にして、半導体電極等を作製し、光電変換素子を作製して、光電変換特性を測定した。結果を表1に示す。

【0118】

【表 1】

	開放電圧(V)	短絡電流密度( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	形状因子	光電変換効率(%)
実施例1	0.52	35.30	0.55	3.40
実施例2	0.82	30.00	0.63	3.90
実施例3	0.55	32.60	0.58	3.50
実施例4	0.50	33.50	0.55	3.10
実施例5	0.53	34.10	0.54	3.30
実施例6	0.53	24.60	0.68	3.00
比較例1	0.46	34.10	0.53	2.80
比較例2	0.45	32.10	0.52	2.50
比較例3	0.00	0.00	0.00	0.00

【0119】表1からわかるように、実施例1から6においては、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れていることがわかる。特に、開放電圧については、広範囲の光照射強度に亘って、高い開放電圧を示すことがわかった。その例として、実施例1、2及び、比較例1で得られた光電変換素子の開放電圧を、広範囲の光照射強度で測定（530nmの単色光）した結果を図2に示す。

【0120】

【発明の効果】本発明によれば、開放電圧、光電変換効率等の光特性に優れた半導体電極、及びその製造方法、並びに該半導体電極を用いた光電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光電変換素子の概略構成図である。

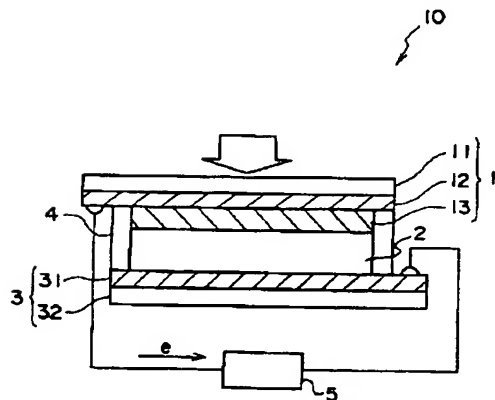
【図2】 実施例1、実施例2、比較例1で得られた光\*

\*電変換素子の開放電圧を、広範囲の光照射強度で測定した結果を示すグラフである。

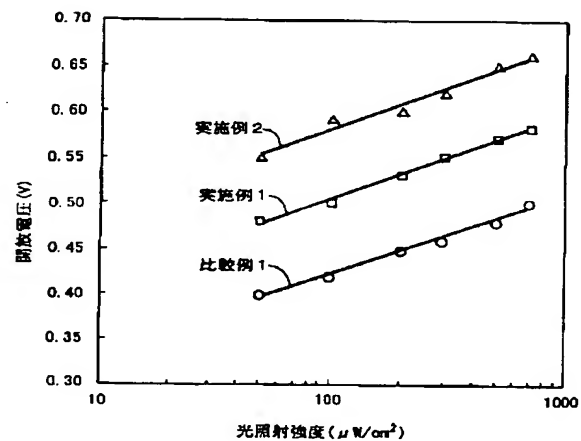
【符号の説明】

- 1：半導体電極
- 2：電荷輸送層
- 3：導電性の対向電極
- 4：スペーサー
- 5：外部回路
- 10：光電変換素子
- 11：導電性支持体
- 12：導電性基体
- 13：半導体層
- 31：導電性基体
- 32：導電性支持体

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 今井 彰  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
(72) 発明者 小野 好之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72) 発明者 高田 北斗  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内  
Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS16 EE02 EE16 EE20